

Kanamari, Hiroo et al. ⑩ 日本国特許庁(JP)  
Sumitomo

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-164740

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 03 B 37/018  
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6

庁内整理番号

Z-8821-4G  
A-7036-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)6月28日

6-28-89

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ用母材の製造方法

⑯ 特 願 昭62-322955

⑰ 出 願 昭62(1987)12月22日

⑱ 発 明 者 金 森 弘 雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑲ 発 明 者 石 黒 洋 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑲ 発 明 者 浦 野 章 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑲ 発 明 者 大 賀 裕 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光ファイバ用母材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に純粋な石英ガラスのコアを有する

光ファイバ用母材を作製するにあたり、コア用の純石英ガラス微粒子堆積体を加熱により透明化する工程において、該堆積体を脱水・還元剤ガスを含む不活性ガス雰囲気下、温度900～1100℃の範囲内で加熱することにより脱水・還元処理した後透明化すること

を特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

(2) 脱水・還元剤ガスが  $\text{CCl}_4$  及び  $\text{O}_2$  からなりかつ両者のモル濃度比が  $0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1$  の範囲内のものである特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用コア母材の製造方法。

(3) 脱水・還元剤ガスが  $\text{CO}$  及び  $\text{Cl}_2$  からなるものである特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(4) 脱水・還元剤ガスが  $\text{SOCl}_2$  である特許請求

の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(5) 脱水・還元剤ガスが  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  である特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(6) 不活性ガスが  $\text{He}$  である特許請求の範囲第1ないし第5項のいずれかに記載される光ファイバ用母材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光ファイバ用母材の製造方法に関し、詳しくはコアが実質的に純粋な石英ガラスからなる光ファイバのコア用母材の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

コアが実質的に純粋な石英( $\text{SiO}_2$ )ガラスからなる光ファイバは、コアにその屈折率を調整するための添加物(最も一般的には  $\text{GeO}_2$ )を含む光ファイバに比べ、添加物の存在に起因する放射線或いは水素により誘起される伝送損失

の増加が少ないため、放射線環境下或いは水素が拡散侵入する危険のある環境下で使用しうる光ファイバケーブル用として信頼性が高く有用である。さらに、放射線や水素への暴露のない初期状態においてもコアに添加物を含まないことによりレイリー散乱を低く抑えることができ、低損失な光ファイバを実現できる。

このような純粋石英コア光ファイバの構造の具体例を表 1 にまとめる。クラッドとしてフッ素添加石英ガラス ( $F-SiO_2$  ガラス) 或いは低屈折率樹脂を用いることにより、種々の構造の光ファイバを構成できる。

(3)

表 1 純粋石英コア光ファイバの構造例

番号	ファイバの種類	クラッド	コア径	コア・クラッド間の屈折率差
1	シングルモードファイバ	$F-SiO_2$ ガラス	4~10 $\mu m$	0.5~0.8%
2	ステップインデックスファイバ	$F-SiO_2$ ガラス	50~100 $\mu m$	0.5~1.0%
3	#	低屈折率樹脂	100~400 $\mu m$	1.0%以上

(4)

## 〔 発明が解決しようとする問題点 〕

従来、この種の光ファイバのコア部を合成する生産性に優れた手段としては、VAD法のようによりガラス原料の火炎加水分解反応により $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子の堆積体を合成し、然る後に加熱脱水処理及び加熱透明化する方法がある。

ところが、この種の方法で作製したコア用母材を用いた純粋石英（以下純 $\text{SiO}_2$ とも称す）コア光ファイバにおいては波長 $0.63\mu\text{m}$ における吸収が大きくなるという問題が生ずる場合があつた。この波長は伝送用の光波長とは異なるが、 $0.63\mu\text{m}$ における吸収はいわゆる非架橋酸素欠陥（Non Bridging Oxygen associated Hole Center: NBOHCと略す）の存在によると考えられており、この存在は光ファイバの耐水素特性を悪化させて該ファイバの長期安定性、信頼性の低下につながるものであるため光ファイバの実用化には重大な問題であつた。

本発明はこのような欠陥量の少ないコア用母材の作製方法を意図してなされたものである。

(5)

を脱水・還元剤ガスを含む不活性ガス雰囲気下、温度 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲内で加熱することにより脱水・還元処理した後透明化することとを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法に関する。

本発明における脱水・還元剤ガスとしては、 $\text{CCl}_4$ 及び $\text{O}_2$ からなるガス、 $\text{CO}$ 及び $\text{O}_2$ からなるガス、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ を用いることが特に好ましい。また $\text{CCl}_4$ 及び $\text{O}_2$ からなるガスの場合は、両者のモル濃度比が $0.5 \leq \text{O}_2/\text{CCl}_4 < 1$ の範囲内のものを用いる必要がある。また不活性ガスとしては $\text{He}$ ガスを用いることが好ましい。

本発明においては、VAD法その他の公知技術により作成したガラス微粒子堆積体（スート体）を還元性ガスと脱水剤ガスの共存雰囲気下 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することにより該スート体を脱水処理する。この還元性ガスと脱水剤ガスの共存雰囲気とは、 $\text{CCl}_4$ と $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ と $\text{O}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 又は $\text{S}_2\text{Cl}_2$ のうちのいずれかと $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 等の不活性ガス、好ましくは $\text{He}$

(7)

## 〔 問題点を解決するための手段 〕

本発明者らはコア用母材作製方法について、研究を重ね、該欠陥量と、コア用ガラス微粒子堆積体の加熱脱水処理時の雰囲気ガスの組成とに密接な関係があることを見出した。

即ち $\text{SiO}_2$ ガラスを高張力で線引すると $0.63\mu\text{m}$ に大きな吸収が発生する。このメカニズムは未だ明確でないが、有力な説として母材中の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ という結合が切れ、 $\equiv\text{Si}-\text{O}$ という欠陥を作りこれが $0.63\mu\text{m}$ 吸収となつて表れるという説がある。そこで、本発明者らはコア材中の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合を少なくするためにVAD法でコア材（純 $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子堆積体）を作り、脱水、透明化処理するときガラス中の酸素含有量を減らすため還元雰囲気とすることを考えつき、本発明に到達した。

すなわち本発明は実質的に純粋な石英ガラスのコアを有する光ファイバ用母材を作製するにあたり、コア用の純粋石英ガラス微粒子堆積体を加熱により透明化する工程において、該堆積体

(6)

からなる雰囲気である。 $\text{CCl}_4$ と $\text{O}_2$ の場合は $0.5 \leq \text{O}_2/\text{CCl}_4 < 1$ の範囲内に両者の濃度を調整して行なうが、この理由は作用の項で説明する。

脱水処理に要する時間はスート体の大きさに応じて適当に選択することができる。加熱手段としては均熱炉、ゾーン炉のいずれによつてもよい。

以上の脱水処理の後に、該スート体を $1600^\circ\text{C}$ 程度の高温に加熱して透明化し、コア用透明ガラス体（コア用母材）を得る。このときの雰囲気は脱水処理の際の雰囲気と同じ或いは $\text{He}$ 等不活性ガスのみの雰囲気でも差しつかえない。

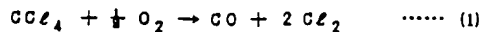
第1図(A)に均熱炉を用いる場合を示すが、炉心管22の内部にスート体25を収容しておき、ほぼスート体の全長にわたる長さを持つヒータ部24により加熱する。雰囲気ガスは導入口28より供給され、流量計26、バルブ27を経て排出口29により排気される。21は支持棒、23は炉である。

(8)

ゾーン炉を用いる場合は、第1図(B)に示すように炉心管22に収容したスート体25を所定の速度で引き上げ又は引き下げて、短いヒータ部24を有する炉23を通過させることにより加熱する。雰囲気ガス導入と排出は第1図(A)の場合と同様である。

#### 〔作用〕

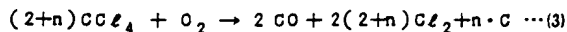
本発明の脱水工程における雰囲気ガスの作用を  $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$  からなる雰囲気の場合を例にして説明する。 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$  を加熱炉に導入すると、



上記(1)式のように還元剤となるCOガスが発生する。このときの  $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$  との比率は、流量比で下記(2)式の範囲内とすることが好ましい。

$$0.5 \leq \text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 1 \quad \cdots (2)$$

$\text{O}_2 / \text{CCl}_4 < 0.5$  では下記(3)式のように反応して、C(カーボン)が析出してスートに堆積してしまう。



逆に  $\text{O}_2 / \text{CCl}_4 > 1$  では下記(4)式のように反応

(9)

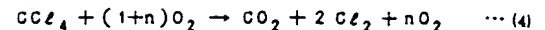
得られたコア用純  $\text{SiO}_2$  ガラス母材を電気抵抗炉で1900℃に加熱して10mmφに延伸した。この母材を第2図に示す構成の出発材1としてその外周部上に  $\text{SiO}_2$  のみからなる多孔質ガラス体2を形成した。3は合成用バーナである。この多孔質ガラス体部2に表3の条件で脱水、フッ素添加、透明化の加熱処理を施し透明ガラス化した。

表 3

条件 処理工程	温度	雰囲気：流量
第1回	1050℃	$\text{Cl}_2$ : 600ℓ/分 He : 15ℓ/分
第2回	1250℃	$\text{SF}_6$ : 1ℓ/分
第3回	1600℃	$\text{SF}_6$ : 1ℓ/分

得られた透明ガラス体を電気抵抗炉にて再度10mmφに延伸し上記と同様の方法でスス付し、再度表3の条件で脱水還元、フッ素添加、透明化の各処理を行なった。得られた純石英コア・フッ素添加クラッドからなる透明ガラス体を線

して、雰囲気中の  $\text{O}_2$  が過多になってしまう。



このように脱水作用を有する  $\text{Cl}_2$  ガスと、還元作用のあるCOガスが共存する雰囲気中で脱水・透明化することによつて、ガラス中の酸素含有量が低減され従来品よりも線引後の欠陥量が少ない光ファイバが得られたと考えられる。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

VAD法により作製したコア用純  $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子堆積体を第1図(B)に示すようなゾーン炉で表2の条件で、酸素流量  $x$  (ℓ/分) を種々変えて加熱処理した。

表 2

条件 処理	温度	雰囲気：流量
脱水還元	1050℃	$\text{CCl}_4$ : 200ℓ/分 $\text{O}_2$ : $x$ ℓ/分 He : 10ℓ/分
透明化	1600℃	He : 10ℓ/分

(10)

速100mm/分、張力10gで外径125μmのファイバに線引した。該ファイバの屈折率分布は第5図に示すものであつた。またそれぞれのファイバの0.63μmにおける吸収量  $\Delta\alpha$  と、コア脱水時の  $\text{O}_2$  流量  $x$  (ℓ/分) との関係を調べたところ、第4図に示すとおりであり、 $\text{CCl}_4 / \text{O}_2$  が1を越えると、急激に  $\Delta\alpha$  が増加することがわかる。なお、0.63μmにおける吸収量  $\Delta\alpha$  (dB/Km) は、第5図に示すように欠陥等のない純  $\text{SiO}_2$  の場合の伝送損失  $\alpha$  からの当該ファイバの伝送損失  $\Delta\alpha$  の増加量である。

##### 実施例2

実施例1と同様に作製したコア用ガラス微粒子堆積体の脱水、透明化を還元処理剤として「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」の代りに  $\text{SOCl}_2$  200ℓ/分を用いてその他の条件は表2と同じ行なつた。以下は実施例1と同様にして光ファイバ用母材を作製し、ファイバ化した。得られたファイバは  $\Delta\alpha = 1.0$  dB/Kmであつた。

##### 実施例3

実施例 1 と同様に作製したコア用ガラス微粒子堆積体の脱水・透明化を、還元処理剤として「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」の代わりに、 $\text{CO}$  300 cc/分、 $\text{Cl}_2$  600 cc/分を用いて、その他の条件は表 2 と同じで行なった。以下は実施例 1 と同様にして光ファイバ用母材を作製し、ファイバ化したところ、このものの  $\Delta\alpha$  は 1.5 dB/km であった。

#### 実施例 4

実施例 2、3 と同様に表 2 の条件のうち「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」のみを  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  200 cc/分に代え、その他は実施例 1 と同じにしてファイバを得た。このファイバの  $\Delta\alpha$  は 0.7 dB/km と非常に低いものであった。

#### 比較例 1

実施例 1 において、表 2 の「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」に代えて  $\text{Cl}_2$  600 cc/分を用いた以外は同じにしてファイバを得た。このものの  $\Delta\alpha$  は 3.0 dB/km と高かった。

#### 比較例 2

実施例 1 において、表 2 の「 $\text{CCl}_4$  と  $\text{O}_2$ 」に代えて、 $\text{Cl}_2$  600 cc/分と  $\text{O}_2$  600 cc/分とを用いて以外は同じにしてファイバを得た。このものの  $\Delta\alpha$  は 6.0 dB/km と非常に高かった。

以上のように本発明による還元・脱水処理を行つたコア用母材を用いた実施例 1～4 のファイバはいずれも 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収が低減されているが、従来の  $\text{Cl}_2$  /  $\text{He}$  雰囲気による比較例 1 は 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収が高く、さらに酸化雰囲気での脱水処理をした比較例 2 は 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収が非常に高い。この結果から本発明の方法が欠陥量の少ない光ファイバ用母材を製造できることは明らかである。

#### 〔発明の効果〕

本発明はコア用の純  $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子堆積体を還元性雰囲気で加熱して脱水処理するので、ガラス中の酸素量が減り、0.63  $\mu\text{m}$  における吸収を少なくできるという利点がある。その結果、本発明は耐水素特性に優れた信頼性のある光ファイバ用母材を製造できる。

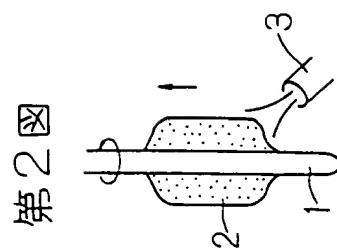
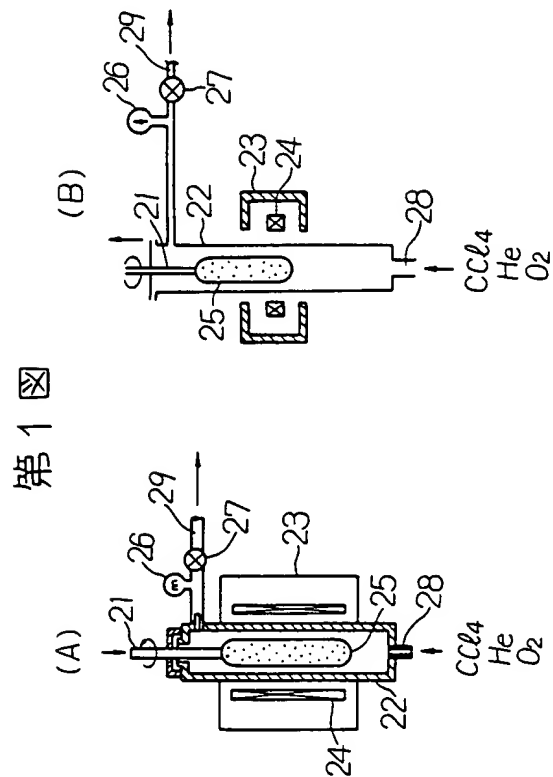
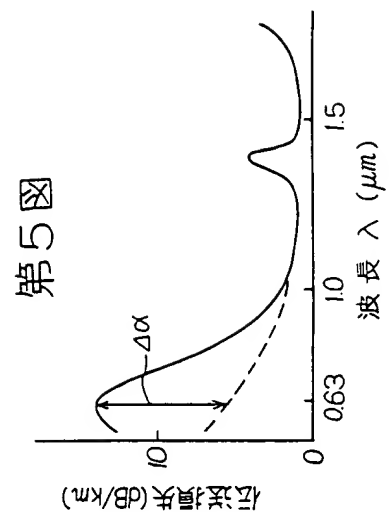
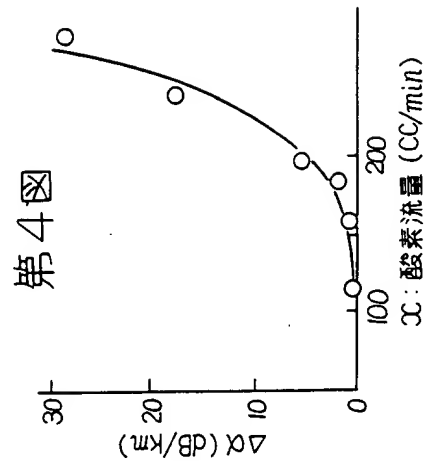
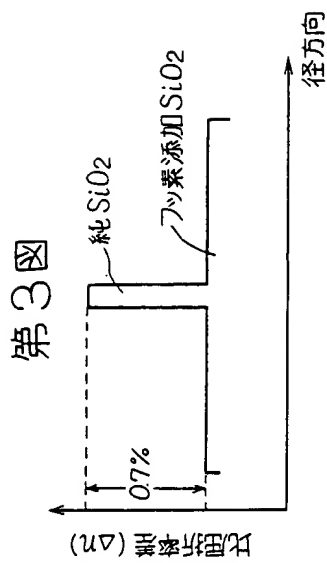
03

04

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図(A)及び(B)は本発明の実施態様を説明する概略断面図であつて、第 1 図(A)は均熱炉の場合、同(B)はゾーン炉の場合を示す。第 2 図は本発明の実施例におけるクラッド部のスート付け工程の概略説明図であり、第 3 図は実施例 1 で得たファイバの屈折率分布構造を示す図である。第 4 図は実施例 1 におけるコア母材の脱水・還元処理工程で、酸素量 (cc/分) を変えて、 $\text{O}_2$  /  $\text{CCl}_4$  比を変えたときの、0.63  $\mu\text{m}$  での吸収量 ( $\Delta\alpha$ ) の変化を示す図であり、第 5 図は 0.63  $\mu\text{m}$  における吸収量 ( $\Delta\alpha$ ) を説明する図である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
代理人	平	石	利



第1頁の続き

⑦発 明 者    田 中    豪 太 郎    神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内